

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-95396

(43)公開日 平成6年(1994)4月8日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F 7/32		7124-2H		
	7/26	7124-2H		
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 6 1 L

審査請求 未請求 請求項の数5(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-209691

(22)出願日 平成4年(1992)7月14日

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 内河 喜代司

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72)発明者 駒野 博司

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

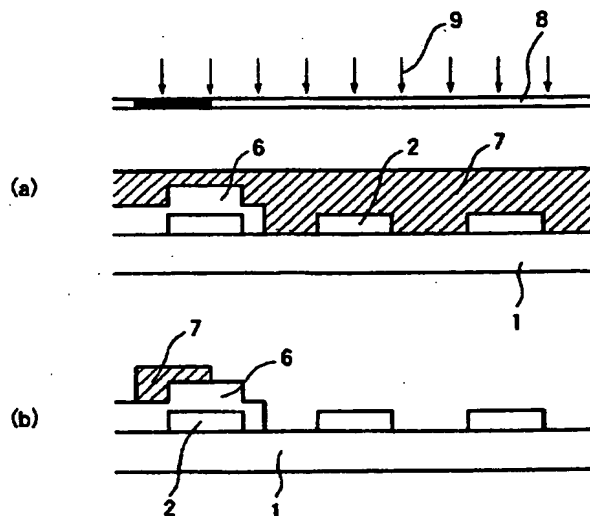
(74)代理人 弁理士 下田 容一郎 (外2名)

(54)【発明の名称】 現像液組成物及び現像方法

(57)【要約】

【目的】 酸化膜及び両性金属膜を有する多層膜基板において、酸化膜の腐食されないレジスト現像液組成物及びこれを用いた現像方法を提供する。

【構成】 ガラス基板1上にITO膜2による透明電極を形成し、この透明電極の一部にアルミニウム被膜6を形成する。アルミニウム被膜6上にポジ型レジスト塗膜7を塗布、乾燥した後紫外線で露光し、その後不要なレジスト塗膜7を本発明に基づく過酸化物を含有する現像液で除去する。更にエッチングによってアルミニウム被膜6を加工した後、レジスト塗膜7を剥離剤で除去してパターンを完成する。



F S 入 力 済

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成された、酸化膜層と両性金属膜層とをそれぞれ1層以上含む多層膜のエッチングに使用されるアルカリ成分含有レジスト現像液組成物において、前記アルカリ成分と共に過酸化成分を含むことを特徴とする現像液組成物。

【請求項2】 前記過酸化成分が全重量に対して、純分に換算して0.01~10重量%含まれる請求項1に記載の現像液組成物。

【請求項3】 前記過酸化成分は過酸化水素、過塩素酸塩及び過ヨウ素酸塩からなる群から選ばれる過酸化成分である請求項1又は2に記載の現像液組成物。

【請求項4】 前記両性金属膜層がアルミニウムである請求項1に記載の現像液組成物。

【請求項5】 基板上に酸化膜層及び両性金属膜層をそれぞれ1層以上有する多層膜を形成する工程と、この多層膜上にレジスト膜を形成する工程と、次にレジスト膜を露光する工程と、更にアルカリ成分と共に過酸化成分を含む現像液を用いて露光後のレジスト膜を現像する工程を含むことを特徴とする現像方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はレジストを用いた酸化膜と両性金属膜とをそれぞれ1層以上含む多層膜の加工に有用な現像液組成物及びこれを用いた現像方法に関し、特に両性金属の腐食による水素発生及びそれに伴う酸化膜の還元腐食を防止することのできる現像液組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】EL等の表示体の微細化、多様化に伴い、使用される素材も金属のみに留らず多種の酸化物、窒化物等が使用されるようになり、それらのエッチング方法も例えば特開昭58-120780号公報等に開示されている。

【0003】また上記エッチングに先立って使用するレジストの現像液としては、例えば特開昭63-261254号公報に記載されているように、リチウム、ナトリウム、カリウム等の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、或いはアミン類、第4級アンモニウムヒドロキシド類等、各種化合物の弱アルカリ性水溶液が用いられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述の現像液をアルミニウム等の両性金属と酸化膜とが混在する多層膜のホトリソグラフィに用いた場合には、現像液中に含まれるアルカリによって両性金属が腐食されて水素が発生し、この水素が酸化膜を還元腐食するためこの酸化膜が変色したり絶縁破壊を起こす等の問題があった。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の問題を解決するため、アルミニウム等の両性金属と金属酸化物等

2

の酸化膜とがそれぞれ少なくとも1層含まれる多層膜をホトエッチング等のエッチングによって加工する場合、このエッチングに先立って使用されるレジストの現像液として、アルカリ成分に加えて過酸化成分を含有させるものである。

【0006】上記の方法によれば、現像液中に含まれるアルカリ成分が原因で起こるアルミニウム等両性金属の腐食（水素発生）を抑制することができ、この結果、発生した水素が酸化膜を還元腐食することがないため酸化膜が絶縁破壊を起こす等の問題も起きない。

【0007】本発明の現像液組成物は、従来公知のアルカリ成分の水溶液に過酸化成分を加えたものである。アルカリ成分の例としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ピロリン酸塩、ベンジルアミン、ブチルアミン等の第1級アミン、ジメチルアミン、ジベンジルアミン、ジエタノールアミン等の第2級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の第3級アミン、モルホリン、ピペラジン、ピペリジン、ピリジン等の環式アミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のポリアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルスルホニウムヒドロキシド、ジエチルメチルスルホニウムヒドロキシド、ジメチルベンジルスルホニウムヒドロキシド等のスルホニウムヒドロキシド類、その他コリン、ケイ酸塩含有緩衝液等挙げられる。

【0008】また過酸化成分としては、組み合わせるアルカリ成分を考慮して適宜選択することができるが、特に過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム等の過塩素酸類、過ヨウ素酸ナトリウム、過ヨウ素酸カリウム等の過ヨウ素酸類、及び過酸化水素からなる群から選ばれた過酸化成分であることが好ましい。過酸化成分の濃度は、組み合わせるアルカリ成分の種類、濃度、或いはスプレー現像、浸漬現像、パドル現像等の現像条件等を考慮して変化させる必要がある。即ちあまり微量では水素発生を抑制する効果を発揮することができないし、多すぎても弊害の出る可能性がある。従ってこの過酸化成分の濃度は現像液組成物の全重量に対して、純分に換算して0.01~10重量%であることが好ましく、更には0.1~1重量%であることが好ましい。なお、使用する過酸化成分が前記アルカリ成分に対して安定でない場合は、これらの成分を別々に保管しておいて使用直前に混合してもよい。

【0009】本発明に係る基板上に形成される酸化膜としては、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、ITO（インジウム-錫の酸化物）等の金属酸化物の単独又は混合系が用いられる。また両性金属としては、スズ、

10

20

30

40

50

3

鉛、アルミニウム、アンチモン等が用いられるが、最も好ましく用いられるのはアルミニウムである。

【0010】上記酸化膜のエッチャントとしては、塩酸-塩化第二鉄系、硫酸-硝酸系等、また両性金属のエッチャントとしては、リン酸-硝酸-酢酸系、フッ酸-硝酸系、水酸化カリウム-赤血塩系、また電解エッチ用としてホウフッ酸系、リン酸-硫酸-酸化クロム系等があるが、本発明の現像液を使用する場合には、リン酸-硝酸系が好ましく、特にリン酸：硝酸の重量比が9：1のものが好ましい。上記のリン酸-硝酸-酢酸系を用いると酢酸の影響によって水素の発生が増大し、酸化膜を痛める原因となることがある。

【0011】本発明の現像液に使用できるホトレジストとしては、特に制限はなく、通常使用されているポジ型ホトレジスト、アクリル重合系ネガ型レジスト或いはそのドライフィルム等の中から任意に選ぶことができる。好ましいポジ型ホトレジストとしてはキノンジアジド系感光物質と被膜形成物質とを含む組成物からなるものがある。このキノンジアジド系感光物質の例としては、キノンジアジド基含有化合物であるオルトベンゾキノンジアジド、オルトナフトキノンジアジド、オルトアントラキノンジアジド等のキノンジアジド類のスルホン酸とフェノール性水酸基又はアミノ基を有する化合物とを部分若しくは完全エステル化、又は部分若しくは完全アミド化したものが挙げられ、前記のフェノール性水酸基又はアミノ基を有する化合物としては、例えば2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシベンゾフェノン、或いは没食子酸、没食子酸アルキル、没食子酸アリール、水酸基を一部残してエステル化又はエーテル化された没食子酸、フェノール、p-メトキシフェノール、ジメチルフェノール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ナフトール、ピロカテコール、ピロガロール、ピロガロールモノメチルエーテル、ピロガロール-1,3-ジメチルエーテル、アニリン、p-アミノジフェニルアミン等が挙げられる。そして特に好ましいキノンジアジド基含有化合物は、上記したポリヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリド又はナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリドとの完全エステル化物や部分エステル化物であり、特にエステル化度が70%以上のもものが好ましい。

【0012】また被膜形成物質としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール等とアルデヒド類とを縮合して得られるノボラック樹脂、アクリル樹脂、スチレンとアクリル酸との共重合体、ヒドロキシルスチレンの重合体、ポリビニルヒドロキシベンゾエート、ポリビニルヒドロキシベンザル等のアルカリ可溶性樹脂が有効である。このうち特に好ましいものはクレゾールノボラック樹脂である。

4

【0013】また好ましいアクリル重合系ネガ型レジストとしては、上記特開昭63-261254号公報に記載されているようなホトレジストがあり、アルキレンジカルボン酸とアクリル酸又はメタクリル酸とのエステルを必須成分としたアクリル系線状共重合体、光重合開始剤の作用によって重合体を形成するアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アリル化合物、ビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物等のエチレン性不飽和化合物、及びアントラキノ誘導体、ベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン、フェナントレンキノン等の光重合開始剤を含むものである。

【0014】

【作用】酸化膜及び両性金属が混在する多層膜において、アルカリ性現像液の使用を原因とする両性金属の腐食による水素発生及びこの発生水素の作用による酸化膜の還元腐食を、現像液中に過酸化物を添加することによって防止する。

【0015】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。

#### 実施例1

図1乃至図6は本発明の現像液を使用したホトレジスト加工の流れを示す工程図である。図1(a)はガラス基板1上に形成されたITO膜2を示す。ITO膜2は電気的、光学的に優れた透明電極を作製するのに適した酸化膜であり、ガラス基板1上に電子ビーム蒸着、抵抗加熱蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の物理的方法又はスプレー法、CVD法等の化学的方法によって形成される。同図(b)はITO膜2上にポジ型レジスト塗膜3を形成した様子を示している。このポジ型レジスト塗膜3はロールコーター、カーテンフローコーター、スクリーン印刷、スプレーコーター、スピンコーター等の塗布装置を用いて形成し、その後、溶剤を飛ばすために加熱乾燥する。

【0016】次に図2(a)に示すように、上記によって作製したポジ型レジスト塗膜3に対し、パターンマスク4を介し紫外線等の活性線5を照射する。活性線5の光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、アーク灯、キセノンランプ、エキシマレーザー、X線、電子線等を用いることができる。露光方法としては、マスクパターンをレジスト膜上に密着させる方法の他、縮小投影露光装置、ミラー式投影露光装置等を使用する方法もある。この露光終了後、現像液で不要なレジストを除去して同図(b)のようにレジストパターンを形成する。本実施例のこの段階では両性金属膜は存在しないため、現像液は公知のものを使用する。

【0017】前記の酸化膜用エッチャントを用いて図3(a)に示すようにレジストパターンをマスクとして不要のITO膜2を除去し、続いて同図(b)のようにアルカリ希薄水溶液を用いてレジスト膜3も剥離、除去する。

【0018】上記のようにして形成されたITO膜2に

5

よる透明電極の一部を、図4(a)に示すように両性金属であるアルミニウム膜6で被覆する。このアルミニウム膜6の形成方法はITO膜2の形成方法と同様である。ここから先は前記と同様にポジ型レジスト塗膜7を形成(図4(b))して乾燥し、レジスト膜7の上からパターンマスク8を介して紫外線等の活性線9を照射する(図5(a))。この後同図(b)に示すように不要なレジストを現像液で除去するが、ここでは酸化膜と両性金属膜とが両方とも存在しているため、本発明の過酸化水素成分を含む現像液組成物を使用して、アルミニウム膜6が腐食されて水素を発生することがないようにする。そして前記の両性金属用エッチャントを用いてアルミニウム膜6の不要部分をレジストパターンをマスクとして選択的に除去した後、アルカリ希薄水溶液を用いてレジスト膜7も剥離、除去して図6に示すようなパターンを完成する。

【0019】上述の工程を実施例を挙げて更に具体的に説明する。

#### 実施例1

先ずガラス基板1上に膜厚1,000ÅのITO膜2をスパッタ法により形成した(図1(a))。このITO膜2上にキノンジアジド化合物とフェノールノボラック型樹脂からなるポジ型レジスト塗膜3(「OFPR-800」東京応化工業株式会社製)を塗布、乾燥した(図1(b))。このポジ型レジスト塗膜3をミラー式等倍投影露光装置にてパターンマスクを介して露光(図2(a))した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液(現像液「NMD-3」東京応化工業株式会社製)を用いて、23℃で不要なレジスト塗膜3を除去して図2(b)の形とした。

【0020】次に、上記レジスト塗膜3の除去によって表出したITO膜2部分を、塩酸-塩化第二鉄系エッチャント溶液(35%塩酸:水:塩化第二鉄=1:1:0.5重量比)でエッチングし(図3(a))、更に、残ったレジスト塗膜3をNaOHの3重量%水溶液で剥離して図3(b)に示すITO膜のパターンを得た。この基板上の一部分に、今度は膜厚2μmのアルミニウム被膜6をスパッタ法によって形成し(図4(a))、再度ポジ型レジスト塗膜7を上記のミラー式等倍投影露光装置で露光した(図5(a))。

【0021】上記露光後のレジスト塗膜7を、本発明に基づく現像液である上記「NMD-3」水溶液1,000gに対して10重量%濃度の過酸化水素を50g(全重量に対して純分0.48重量%)添加して調製した現像液を用いて、23℃で60秒間浸漬現像した(図5(b))。このとき、アルミニウム被膜6からの水素発生はなく、従ってITO膜2の還元による腐食も起きなかった。この後、リン酸-硫酸系エッチャントでアルミニウム被膜6だけを選択的にエッチングし、残ったレジスト塗膜7を剥離液(ジエチ

6

レングリコールモノブチルエーテル:モノエタノールアミン=7:3重量比、「剥離液10」東京応化工業株式会社製)で剥離して、図6に示す良好なパターンを得た。

#### 【0022】実施例2

膜厚1,000ÅのITO膜、及び膜厚2μmのアルミニウム被膜を、ガラス基板上にスパッタ法でこの順に形成した。次にこの多層膜上に、キノンジアジド化合物とフェノールノボラック型樹脂からなるポジ型レジスト塗膜(「OMER-6030」東京応化工業株式会社製)を塗布、乾燥した。このレジスト塗膜を露光した後、水酸化カリウム1.0重量%水溶液で25℃で現像し、次にリン酸:硝酸=9:1のエッチャントを使用してアルミニウム被膜をエッチングし、更に硫酸-硝酸系エッチャントによってITO膜をエッチングした。残したレジスト膜を剥離後、この基板上にポジ型レジスト塗膜を再度塗布、乾燥し、部分的に露光した後、水酸化カリウム1.0重量%水溶液1,000g当たりKClO<sub>4</sub>を10g(純分換算0.98重量%)添加した本発明に基づく現像液を用いて25℃で現像した。更に、この基板のアルミニウム被膜部分のみをリン酸-硝酸系エッチャントでエッチングしたが、ITO膜に対する側部からのエッチャントの滲み込みもなく、良好な基板を得た。

#### 【0023】実施例3

実施例1と同様にしてITOパターンを形成した後、アルミニウム被膜をスパッタ法で形成し、アクリル系線状重合体、エチレン性不飽和化合物、光重合開始剤からなるネガ型ホトレジスト(「OP-2 RA」東京応化工業株式会社製)をスピンナーにて塗布、乾燥した。この基材を所定のネガマスクを介して露光した後、炭酸ソーダ1.2重量%水溶液1,000g当たりNaClO<sub>4</sub>を2g(純分で0.20重量%)添加した本発明に基づく現像液を用いて現像した。この現像時には、ITO膜の変色もなく良好なパターンが得られた。現像後に硫酸銅によるめっきを施すことができた。

#### 【0024】実施例4

膜厚1,000ÅのTa被膜を、ガラス基板上にスパッタ法で形成した後、定法に従い、キノンジアジド化合物とフェノールノボラック型樹脂からなるポジ型レジスト(「OFPR-5000」東京応化工業株式会社製)を用いてドライエッチングし、得られたTa被膜パターンを陽極酸化することにより、Ta表面にTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を形成した。この基板上の一部分に、膜厚2μmのアルミニウム被膜をスパッタ法によって形成し、再度レジストを塗布、乾燥した後パターンを露光した。これを前記現像液「NMD-3」の1,000gに対して10重量%過酸化水素を50g(純分換算0.48重量%)を加えて調製した本発明に基づく現像液を用いて23℃で60秒浸漬現像した。この現像時、水素は発生せず、従ってTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>には還元による腐食もなかった。この後、リン酸-硫酸系エッチャントでアルミニウムをエッ

7

チングし、残ったレジストを前記の「剥離液10」で剥離して良好なパターンを得た。

#### 【0025】比較例1

2度目の現像時（アルミニウム被膜上にレジストパターンを得る際）に、現像液「NMD-3」に過酸化水素を添加しない以外は実施例1と全く同様にして、パターンを形成した。このときアルミニウム膜上から気泡の発生が見られた。不要のレジスト膜を剥離した後、得られた基板を観察したところ、本来透明である筈のITO膜パターンの一部が茶色に変色しており、製品として不合格品であつた。

#### 【0026】

【発明の効果】以上説明したように本発明の現像液組成物を用いれば、両性金属層を腐食して水素ガスを発生することがないため、発生水素ガスが酸化膜層を腐食する

8

こともない。従って絶縁破壊、変色等の欠陥のない良好なパターンを有する基板を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る、両性金属膜及び酸化膜層を有する基板上にパターンを形成する工程図（レジスト膜形成1回目）

【図2】同工程図（レジストパターン形成1回目）

【図3】同工程図（エッチング1回目）

【図4】同工程図（レジスト膜形成2回目）

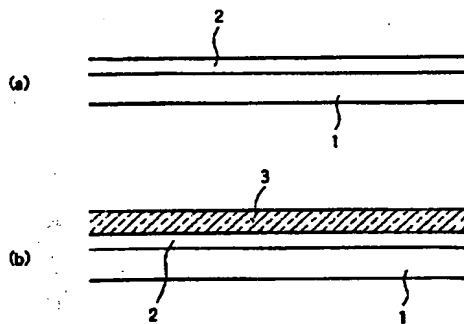
【図5】同工程図（レジストパターン形成2回目）

【図6】同工程図（エッチング2回目）

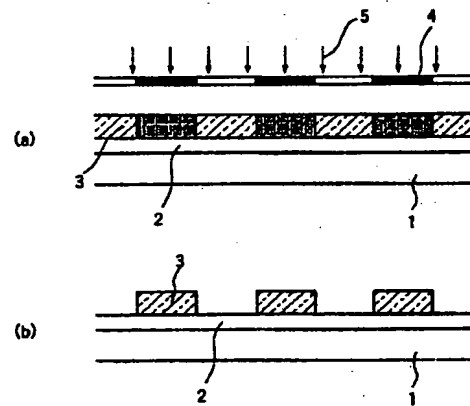
#### 【符号の説明】

1…ガラス基板、2…ITO膜、3、7…レジスト塗膜、4、8…パターンマスク、5、9…活性線、6…アルミニウム被膜。

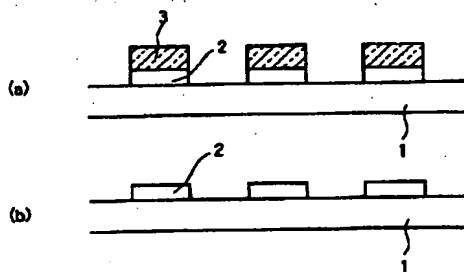
【図1】



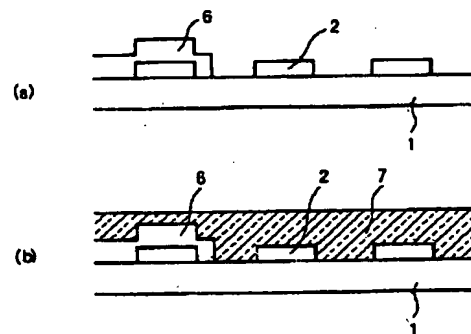
【図2】



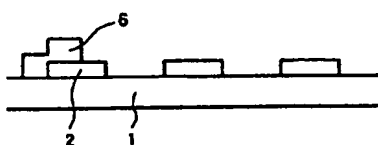
【図3】



【図4】



【図6】



【図5】

